



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 H01M 2/26</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/50918</p> <p>(43) 国際公開日 1999年10月7日(07.10.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01514</p> <p>(22) 国際出願日 1999年3月24日(24.03.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/100001 1998年3月26日(26.03.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ティーディーケイ株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP] 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 飯島忠良(IIJIMA, Tadayoshi)[JP/JP] 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 岡田正広(OKADA, Masahiro) 〒540-0010 大阪府大阪市中央区材木町1番6号 第12新興ビル8階 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: ELECTRODE FOR CELL, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME AND CELL</p> <p>(54)発明の名称 電池用電極、その製造方法及び電池</p> <div data-bbox="370 1268 1156 1640"> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>An electrode for a cell in which a collector and an electrode tab are connected together with a novel connection structure without sacrifice in electrical connection therebetween, a method of manufacturing the electrode very simply, and a cell provided with the electrode. The electrode for the cell is constructed such that the collector (2) and the tab (3) are connected together via a graphite layer (4) which is formed on the surface of the collector to be connected with the tab and/or the surface of the tab to be connected with the collector, the portions to be connected of the collector and the tab are overlapped on each other with the graphite layer interposed between the collector and the tab, and a pressure is applied to the overlapped portions to connect the collector (2) with the tab (3), this connection method being preferable when the collector (2) comprises a conductive thin film formed on a resin film (5).</p>		

(57)要約

集電体と電極タブとが電氣的つながりを損なうことなく、新規な接続構造により接続された電池用電極、及びその電極を非常に簡便に製造する方法を提供する。また、この電池用電極を具備する電池を提供する。

集電体(2)とタブ(3)とがグラファイト層(4)を介して接続されている。集電体のタブと接続すべき面及び／又はタブの集電体と接続すべき面にグラファイト層を形成し、前記グラファイト層が集電体とタブの間になるようにして集電体とタブの接続すべき部分同士を重ね合わせ、この重ね合わされた部分に圧力をかけて集電体(2)とタブ(3)とを接続する。集電体(2)が、樹脂製フィルム(5)上に形成された導電性薄膜からなる場合に好適である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーズランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

## 電池用電極、その製造方法及び電池

## 技術分野

本発明は、電極タブが接続された電池用電極、その製造方法及びその電極を具備する電池に関する。本発明は、集電体と電極タブとの新規な接続構造及び接続方法に特徴を有する。

本発明でいうタブとは、一般に（正極または負極）リードとか、接続リード、（正極または負極）端子等といわれているもので、集電体に接触または接続されていて集電体と外部との電氣的つながりをつけるものである。

## 背景技術

近年の各種OA機器、VTRカメラ、携帯電話等の電子機器の小型軽量化に伴い、これら電子機器に用いる二次電池の高性能化が要求されている。このような要求に答えるべく、高放電電位、高放電容量の非水電解質電池としてリチウムを吸蔵・放出するリチウムイオン二次電池の開発が急速にすすめられ、実用化されている。

非水電解質電池の正極及び負極の各電極は、電極活物質層と集電体と電極タブとにより構成される。電極活物質層は一般に、活物質をバインダーと混合して電極塗料（合剤）とし、これを集電体上に塗布、乾燥することにより形成される。タブは、集電体に接触または接続されていて集電体と外部との電氣的つながりをつけるものであり、通常、溶接によって集電体に接続されている。また、タブの他端は、電池の外装缶あるいはキャップに溶接される。

例えば、リチウムイオン二次電池では活物質層で電気化学的反応が起こり、この時の電気は集電体とタブを通して、外部に取り出したり外部から供給したりする。すなわち、充電時には、外装缶やキャップへ供給された電気は、タブを通り集電体に運ばれる。集電体より電極活物質層中の活物質に電気が送られて、電気化学反応が起こり充電される。放電時は充電時とは逆になる。電極活物質層中の活物質で化学反応が起こり、ここで得られた電気が集電体からタブ、タブから外装缶やキャップに運ばれて放電される。

リチウムイオン二次電池では、集電体としては一般的に、正極にはアルミニウム箔が、負極には銅箔が使われ、また、タブとしては一般的に、正極にはアルミニウムが、負極にはニッケル等が使われている。そして、集電体表面の一部には活物質層が形成されておらず、この部分にタブが溶接によって接続されている。

しかしながら、タブと集電体とを溶接するには、スポット溶接やレーザー溶接等の方法があるが、大掛かりな溶接装置が必要である。

また、例えば日本国特開平9-213338号公報に示されているように、集電体が樹脂製フィルムや樹脂製シート上に薄膜として形成されている場合には、この薄膜集電体にタブを溶接することはほとんど不可能である。

溶接以外の接続方法として、接着剤を用いて接続した場合には、タブと集電体との電氣的つながりが極端に悪くなってしまう（つまり、電気抵抗が極めて高くなる）。また、導電ペーストを用いて接続した場合には、これをタブと集電体の間に設けるため溶剤が抜けにくく乾燥が大変であったり、また硬化温度が高い等の不具合がある。

## 発明の開示

### 発明の目的

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、集電体と電極タブとが電氣的つながりを損なうことなく、新規な接続構造により接続された電池用電極、及びその電極を非常に簡便に製造する方法を提供することにある。また、本発明の目的は、この電池用電極を具備する電池を提供することにもある。

### 発明の概要

本発明者は鋭意検討した結果、グラファイト同士は圧力を加えるとくっつきやすい性質があることに着目し、集電体とタブとをグラファイトを介在させて加圧することによって接続することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、電極活物質層と集電体と電極タブとを含む電池用電極であって、集電体とタブとがグラファイト層を介して接続されている、電池用電極である。

また、本発明は、集電体と電極タブとを接続して、電極活物質層と集電体と電極タブとを含む電池用電極を製造するにあたり、集電体のタブと接続すべき面及び／又はタブの集電体と接続すべき面にグラファイト層を形成し、前記グラファイト層が集電体とタブの間になるようにして集電体とタブの接続すべき部分同士を重ね合わせ、この集電体とタブの重ね合わされた部分に圧力をかけて集電体とタブとを接続することを含む、電池用電極の製造方法である。

本発明の電極及びその製造方法は、正極、負極のいずれの電極にも適用可能である。

また、本発明は、上記本発明の電池用電極、又は本発明の方法により

得られた電池用電極を、正極及び／又は負極として具備する電池である。

さらに、本発明は、上記本発明の電池用電極、又は本発明の方法により得られた電池用電極を、正極及び／又は負極として具備する非水電解質電池である。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による電極の集電体とタブとの接続構造の一例を表す部分斜視図である。

第2図は、本発明による電極の集電体とタブとの接続構造の一例を表す部分斜視図である。

#### 発明の詳細な説明

まず、電極活物質層について説明する。電極活物質層は一般に、電極活物質をバインダーと混合して電極塗料（合剤）とし、これを集電体上に塗布、乾燥することにより形成される。さらに必要に応じて導電剤や添加剤を加える場合もある。

本発明において、電極活物質としては特に制限なく、従来より公知の各種電極活物質を使用することができる。

正極活物質としては、例えばリチウムイオン二次電池については、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲン化合物などの無機化合物、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアズレン、ポリフタロシアニン、ポリチオフェンなどの導電性高分子、ジスルフィド結合を有する架橋高分子、塩化チオニル等が挙げられる。これらの中で、コバルト、マンガン、モリブデン、バナジウム、クロム、鉄、銅、チタンなどの遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲン化合物が好適であり、 $Li_xCoO_2$

$(0 < x \leq 1.0)$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ )、  
 $\text{Li}_x \text{Co}_y \text{Ni}_{1-y} \text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1.0$ 、 $0 < y \leq 1.0$ )、  
 $\text{Li}_{1+x} \text{Mn}_{2-x} \text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1/3$ )、 $\text{Li}(\text{M}, \text{Mn})_2 \text{O}_4$   
( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Al}, \text{B}$ )などが、高電位、安定性、長寿命という  
点からとりわけ好適である。

また、負極活物質としては、例えば、炭素質材料、スズ酸化物等が用  
いられる。炭素質材料としては、特に制限されるものではなく、例えば、  
無定形炭素、石炭コークス、石油コークス、気相成長炭素繊維、難黒鉛  
化性炭素、ポリマーカーボン、天然黒鉛、人造黒鉛等が挙げられる。こ  
れらの中から、目的とする電池の特性に応じて、当業者が適宜選択する  
ことができる。アルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池の負  
極に使用する場合には、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成  
長炭素繊維が好ましく、特にリチウムイオンのドーピングが良好である  
という点で、PAN系炭素繊維やピッチ系炭素繊維が好ましい。

電極塗料用のバインダーとしては、特に制限されるものではなく、従  
来より使用されている結晶性樹脂、非結晶性樹脂等の各種バインダーを  
使用することができる。例えば、バインダーとして、ポリアクリルニト  
リル(PAN)、ポリエチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン  
(PVDF)、ポリフッ化ビニル、フッ素ゴム等を用いることができる。

バインダーは、電極活物質100重量部に対して、通常1～40重量  
部、好ましくは1～25重量部、特に好ましくは1～15重量部の量で  
使用される。

溶剤としては、特に制限されるものではなく、電極塗料の調製する際  
に従来より使用されている各種の溶剤を使用することができる。

例えば、N-メチルピロリドン(NMP)、メチルイソブチルケトン  
(MIBK)、メチルエチルケトン(MEK)、シクロヘキサノン、ト

ルエン、水等が挙げられる。

導電剤は、必要に応じて、電極活物質の電子伝導性を補足する目的等のため加えることができる。導電剤としては、特に制限されるものではなく、公知の各種導電剤を用いるとよい。例えば、グラファイト、アセチレンブラック、金属微粒子等が挙げられる。

また、さらに炭酸リチウム、シュウ酸、マレイン酸等の公知の各種添加剤を加えることもできる。

このようなスラリー状の電極塗料を電極集電体上に塗布し、乾燥する。

本発明において、電極集電体の材料としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものではなく、例えばアルミニウム、銅、ステンレス、ニッケル、チタン、焼成炭素等を用いることができる。さらにこれらからなる集電体の表面が、カーボン、ニッケル、チタンあるいは銀等で処理されたものであってもよい。リチウムイオン二次電池においては、耐酸化性、電極の柔軟性およびコストなどを考慮すれば、正極ではアルミニウム箔、また負極では銅箔が望ましい。電極集電体の厚みは、通常 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であるが、特に限定されることはない。

本発明は前記のような集電体が支持体を兼ねている電極にも適用できるが、集電体が、樹脂製フィルムまたは樹脂製シートの表面に形成された導電性薄膜からなる電極に適用すると、本発明の効果はより大きい。すなわち、樹脂製フィルムや樹脂製シートを支持体とし、この支持体表面に導電性薄膜からなる集電体が形成され、この集電体上に電極活物質層が形成された電極の場合には、このような導電性薄膜集電体には、タブを溶接することはほとんど不可能だからである。

また、樹脂製フィルムやシート、あるいはセパレーター等を基体としてその上に電極活物質層を予め形成しておき、その電極活物質層上に集



電体を蒸着やメッキ等で形成することも可能である。あるいは、電極活物質を含有する樹脂製フィルムまたはシート上に、集電体を蒸着やメッキ等で形成してもよい。

このような樹脂フィルムまたは樹脂製シートの材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリプロピレン等を用いることができる。

導電性薄膜は、蒸着、スパッタリング、メッキ等で形成することができ、材質は上述した中から、例えばアルミニウム、銅等を適宜選択すればよい。蒸着により、薄膜形成を行えば、より薄い薄膜形成が可能になり、電極の重量を軽くできるので好ましい。また、導電性薄膜を樹脂製フィルムに強固に接合できる。

本発明において、タブとしては特に制限なく、従来より公知の厚さ10～1000 $\mu$ m程度の各種タブを使用することができる。タブの材質としては、例えば、アルミニウム、ニッケル、銅、チタン、鉄、金、銀、白金、ステンレス等が挙げられる。リチウムイオン二次電池では、正極にはアルミニウムが、負極にはニッケルが好ましい。

次に、本発明における集電体と電極タブとの新規な接続構造及び接続方法について説明する。

本発明の電池用電極においては、集電体とタブとがグラファイト層を介して接続されている。このような接続構造は、集電体のタブと接続すべき面及び／又はタブの集電体と接続すべき面にグラファイト層を形成し、前記グラファイト層が集電体とタブの間になるようにして集電体とタブの接続すべき部分同士を重ね合わせ、この集電体とタブの重ね合わされた部分に圧力をかけて集電体とタブとを接続することにより得られる。集電体には、タブと接続するために、電極活物質層が設けられてお

らず金属泊が露出している部分が存在し、この部分にタブをグラファイト層を介して接続する。

集電体とタブのそれぞれの接続部分にグラファイト層を形成する方法としては、気相成長法もあるが、コストの観点から、グラファイトを含むペーストを用いることが好ましい。このグラファイト含有ペーストは、グラファイトとバインダーと溶剤とを混合して作製することができる。

用いられるグラファイトとしては、天然黒鉛、人造黒鉛、SiCからSiを取り除いて作った黒鉛、気相成長させて作った黒鉛、膨張化黒鉛、黒鉛層間化合物等が挙げられる。これらは粉碎、分級などを施し、目的の粒度となっていることが好ましい。

グラファイトの粒径は、グラファイト層の厚みをどのくらいにするかや、バインダーとの混合量等によって決められるが、0.1~1000  $\mu\text{m}$ が好ましく、1~100  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

グラファイトの具体例として、中越黒鉛工業所のLFシリーズ、特殊黒鉛、昭和電工のUFGシリーズ、LONZAのKSシリーズ、関西熱化学のMICROCARBO-Gシリーズ、エコス技研のエコスカーボンシリーズなどが挙げられる。

グラファイト含有ペースト用のバインダーとしては、特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂、熱硬化型樹脂、ゴム弾性を有するポリマー等を用いることができる。バインダーの例としては、フッ素系ポリマー、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、EPDM、スルホン化EPDM、SBR、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシド、ウレタン樹脂、塩化ビニル等が挙げられる。これらを1種または複数種を混合して用いることができる。基本的に圧縮されたグラ

ファイトでは電解液がほとんどしみこむことはなく、電解液に溶けてしまう樹脂でも使用可能であるが、電解液に侵されにくい樹脂がより好ましい。

リチウムイオン二次電池では電極活物質層用のバインダーとして、含フッ素系ポリマーを用いるのが一般的であり、接続部のグラファイト含有ペースト用のバインダーとしても、含フッ素系ポリマーを用いるのが無難である。含フッ素系ポリマーは、フッ素原子／炭素原子の原子比が、0.75以上1.5以下のものが好ましく、0.75以上1.3以下であるものがより好ましい。このような含フッ素系ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンー三フッ化エチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体等が挙げられ、更に主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。

また、グラファイト層中におけるバインダー量は、グラファイト乾燥塗膜中の1～60重量%が好ましく、5～40重量%がより好ましい。

グラファイト含有ペースト用の溶剤としては、特に限定されることはなく、一般の有機溶剤を使用することができる。具体的には、例えば、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等の有機溶媒が挙げられる。これらの中でも、

アミド系の溶剤が含フッ素系ポリマーを溶解可能なため好ましい。また、これらの溶剤は単独でも2種以上の混合したものでも使用することができる。

また、グラファイト含有ペースト中に、蓚酸等の酸を添加してもよい。電極活物質のペーストに酸を用いて集電体上に塗布し乾燥して塗膜を形成したときは、蒸発した酸が集電体のタブとの接続部分に付着して、前述のグラファイト層の集電体への付着性を悪化させる。グラファイト層の付着性を良好とするためには酸が集電体に付着しないようにするか、付着した酸を水等によって除去することが好ましい。

このようなグラファイト含有ペーストを、集電体のタブと接続すべき金属箔の露出部分に塗布し乾燥する。また同様に、タブの集電体と接続すべき部分に塗布し乾燥する。

グラファイト含有ペーストの塗布は、例えば、スクリーン法、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビアロール法、バーコート法、ディップ法、キスコート法及びスクイズ法などの一般的によく知られた塗布法によって行うことができるが、中でもスクリーン法が好ましい。

また、グラファイト含有ペーストの塗布量は、グラファイトの量として単位面積当たり0.1～10mg/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは0.5～2mg/cm<sup>2</sup>程度でよい。

グラファイト含有ペースト塗布後の乾燥は、例えば20～150℃で、30秒～1時間程度行えばよい。

このようにしてグラファイト層がそれぞれ形成された集電体とタブとを、双方のグラファイト層が接触するように重ね合わせ、この重ね合わされた部分に圧力をかけて集電体とタブとを接続する。

このときの圧力は高い方が密着性は良くなるが、圧力を高くしていく

と次第に差がなくなってくる。さらに高くするとタブが金属の延性により延びてしまい、接続面に応力が発生して集電体から剥がれてしまう。従って、このことを考慮して、かけるべき圧力を当業者が適宜選択決定すればよいが、一般には $500 \sim 10000 \text{ kg/cm}^2$ 程度の圧力をかけると良い。

集電体とタブの接続部に圧力をかけるにはプレス機を用いるのがよく、2本以上のローラーを組み合わせたローラープレス機や、型を用いて上下で圧力をかけるプレス機等がある。ローラープレス機では接続したい所を広範囲に設定できる。集電体とタブを順次ローラープレス機に送り込んで接続し、その後圧力を弱めて電極を通過させてもよいし、逆回転させて取り出してもよい。型を用いたプレス機では、型の角が尖っていると集電体やタブを損傷するおそれがあるので、角を丸くするのがよい。

このような簡便な操作によって、タブと集電体は強固に接続される。グラファイトは電気抵抗が低く、集電体とタブの電氣的つながりも良好である。

本発明においては、集電体とタブ双方の接続すべき部分にグラファイト層を形成して加圧接続を行うことが、接続強度の点から好ましいが、集電体とタブのいずれか一方のみにグラファイト層を形成して加圧接続を行うことも可能である。あるいは、集電体とタブのいずれか一方の接続すべき部分にグラファイト層を形成し、他方の接続すべき部分には例えばアセチレンブラック層を形成して、加圧接続を行うことも可能である。

本発明の電池用電極の製造方法によれば、集電体のタブと接続すべき面及び／又はタブの集電体と接続すべき面にグラファイト層を形成し、前記グラファイト層が集電体とタブの間になるようにして集電体とタブの接続すべき部分同士を重ね合わせ、この集電体とタブの重ね合わされ

た部分に圧力をかけて集電体とタブとを接続するので、非常に簡便に、電氣的つながりを損なうことなく、集電体とタブとが強固に接続された電池用電極が得られる。

本発明の電池用電極の製造方法は、従来溶接では接続がほとんど不可能であった、樹脂製支持体上に導電性薄膜として形成された集電体とタブとを接続する場合に、特に有効である。このような集電体では、単位重量当たりのエネルギー密度を高めることができるので、軽量かつ高放電容量の電池が得られる。

本発明の電池用電極は、一次電池、二次電池、燃料電池等の各種電池における電極として用いることができる。これらの中で、ポリマー電池、二次電池の正極あるいは負極に好ましく用いられる。好ましい二次電池としては、非水電解質二次電池特にリチウムイオン二次電池が挙げられる。

本発明の電池用電極の電池への組み込みは、集電体とタブが溶接によって接続されている従来の電極の場合と同様にして行うことができ、電池を製造することができる。電池の電解質は、電解質を溶媒に溶解したものでよいし、固体電解質でもよい。

例えば、リチウムイオン二次電池の場合には、正極とセパレーターと負極を重ねて巻き上げ、電池缶に入れ、負極タブの端部を電池缶低部に溶接し、正極タブの端部を封口キャップに溶接し、その後、電解液を注入すれば良い。

本発明における電池の電解液としては、従来公知の電解液を用いることができる。例えば、非水電解質二次電池の電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、ギ

酸メチル、スルホラン、オキサゾリドン、塩化チオニル、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレンカーボネートや、これらの誘導体や混合物等が挙げられる。電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩等が挙げられる。

#### 発明を実施するための形態

以下、図面を参照して、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

#### 〔実施例 1〕

第 1 図に示す接続構造の負極を作製した。すなわち、第 1 図は、実施例 1 により作製された電極の集電体とタブとの接続構造を表す部分斜視図である。

(集電体(2) 上への活物質層(1) の形成)

表 1

活物質層塗料組成 (負極)		
活物質	ハードカーボン	86 重量部
導電剤	膨脹化グラファイトの粉碎品	6 重量部
バインダー	Kynar 741 (エルフアトケムジャパン製)	8 重量部
溶剤	NMP	150 重量部

表1に示すように、バインダー8重量部を溶剤NMP（N-メチルピロリドン）150重量部に溶解し、活物質86重量部と膨張化グラファイトの粉碎品6重量部を加えてハイパーミキサーで混合した。その後超音波分散機にかけて塗料を作製した。前記塗料を18 $\mu$ m厚の銅箔からなる帯状の集電体(2)の片面に塗布し乾燥して活物質層を形成し、同様にして前記銅箔の他面にも活物質層を形成した。塗布量は、両面とも同じ量で、片面1cm<sup>2</sup>当たり活物質層量で10mgであった。ローラープレス機にて前記塗膜を圧縮して片面100 $\mu$ m厚の活物質層(1)を得た。その後、切断して電極を得た。また、集電体銅箔の一端部には活物質層を形成せず、集電体銅箔が露出している構造とした。

(タブ(3)の接続)

表2

タブ接続用塗料組成		
グラファイト	天然黒鉛 (中心粒径25 $\mu$ m)	70重量部
バインダー	Kynar 741 (エルフアトケムジャパン製)	30重量部
萘酸		1重量部
溶剤	NMP	400重量部

表2に示すように、バインダー30重量部を溶剤400重量部に溶解し、グラファイト70重量部と萘酸1重量部を加えてハイパーミキサーにて混合した。その後超音波分散機にかけてタブ接続用塗料を作製した。



前記集電体端部の銅箔露出部分に前記タブ接続用塗料を、グラファイトの量として単位面積当たり  $1 \text{ mg/cm}^2$  となるように塗布し乾燥した。一方、銅からなる幅  $10 \text{ mm}$ 、厚さ  $20 \mu\text{m}$  のタブ(3)の集電体との接続部分に前記タブ接続用塗料を、グラファイトの量として単位面積当たり  $1 \text{ mg/cm}^2$  となるように塗布し乾燥した。

このようにして得られた集電体のタブ接続用塗料塗布部分と、タブのタブ接続用塗料塗布部分の塗布部とを重ねあわせてプレス機で  $5000 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で圧縮し、タブ(3)と集電体(2)とがグラファイト層(4)を介して接続された第1図のような電極を作製した。

#### [比較例1]

実施例1と同様にして集電体上に電極活物質層を形成したが、集電体とタブ双方の接続すべき部分にはグラファイトを含むタブ接続用塗料を塗布せずに、両者を重ねあわせてプレス機で  $5000 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で圧縮した。圧縮しても集電体とタブはくっつかなかった。

#### [比較例2]

実施例1のタブ接続用塗料のグラファイト70重量部の代わりに、銀微粒子70重量部とした以外は実施例1と同様の操作を行った。圧縮しても集電体とタブはくっつかなかった。

#### [実施例2]

第2図に示す接続構造の正極を作製した。すなわち、第2図は、実施例2により作製された電極の集電体とタブとの接続構造を表す部分斜視図である。

この実施例では、集電体(2)として、 $11 \mu\text{m}$ 厚のPETフィルム(5)上にアルミニウムを  $1 \mu\text{m}$ の厚さで蒸着したものをを用いた。

(集電体(2) 上への活物質層(1) の形成)

表 3

活物質層塗料組成 (正極)		
活物質	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	88 重量部
導電剤	人造黒鉛	8 重量部
バインダー	Kynar 741 (エルフアトケムジャパン製)	4 重量部
溶剤	NMP	67 重量部

表 3 に示すように、バインダー 4 重量部を溶剤 67 重量部に溶解し、活物質 ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ) 88 重量部と導電剤 8 重量部を加えてハイパーミキサーで混合した。その後超音波分散機にかけて塗料を作製した。前記塗料を PET フィルム(5) 上に形成された集電体(2) に塗布し乾燥して活物質層を形成した。塗布量は、 $1\text{ cm}^2$  当たり活物質層量で 20 mg であった。ローラープレス機にて前記塗膜を圧縮して  $70\text{ }\mu\text{m}$  厚の活物質層(1) を得た。その後、切断して電極を得た。また、集電体アルミニウム蒸着膜の一端部には活物質層を形成せず、集電体が露出している構造とした。

(タブ(3)の接続)

表 4

タブ接続用塗料組成		
グラファイト	天然黒鉛 (中心粒径 $2.5 \mu\text{m}$ )	70 重量部
バインダー	Kynar 741 (エルフアトケムジャパン製)	30 重量部
溶剤	NMP	400 重量部

表 4 に示すように、バインダー 30 重量部を溶剤 400 重量部に溶解し、グラファイト 70 重量部を加えてハイパーミキサーにて混合した。その後超音波分散機にかけてタブ接続用塗料を作製した。前記集電体端部のアルミニウム蒸着膜露出部分に前記タブ接続用塗料を、グラファイトの量として単位面積当たり  $1 \text{ mg/cm}^2$  となるように塗布し乾燥した。一方、アルミニウムからなる幅  $10 \text{ mm}$ 、厚さ  $20 \mu\text{m}$  のタブ(3)の集電体との接続部分に前記タブ接続用塗料を、グラファイトの量として単位面積当たり  $1 \text{ mg/cm}^2$  となるように塗布し乾燥した。

このようにして得られた集電体のタブ接続用塗料塗布部分と、タブのタブ接続用塗料塗布部分の塗布部とを重ねあわせてプレス機で  $5000 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で圧縮し、タブ(3)と集電体(2)とがグラファイト層(4)を介して接続された第 2 図のような電極を作製した。

## [比較例 3]

実施例 2 と同様にして集電体上に電極活物質層を形成した。スポット溶接機を用いて、この集電体とタブとの溶接を試みたが、集電体にタブは溶接できなかった。

## (タブの物理的接続)

タブが集電体に物理的に接続したかどうかを、電極の活物質層部とタブの接続されていない端部とを手で引っ張ってみた。その結果を表 5 に示す。

## (タブの電氣的接続)

タブが集電体に電氣的に接続したかどうかを、タブと集電体間の電気抵抗をテスターにて測定した。その結果を表 5 に示す。

表 5

	物理的接続	電気抵抗
実施例 1	十分接続されている	0 $\Omega$
比較例 1	すぐに離れる	測定不可能
比較例 2	すぐに離れる	測定不可能
実施例 2	十分接続されている	0 $\Omega$
比較例 3	すぐに離れる	測定不可能

表 5 から明らかなように、実施例 1 及び 2 で得られた電極では、集電体とタブがグラファイト層を介して、物理的に接続されると共に電氣的にも十分接続されている。特に、集電体の支持体として樹脂製フィルム

を用いた場合には、比較例 4 のように従来の溶接では接続できなかったが、本発明ではタブと集電体の十分な接続が得られる。

なお、実施例の集電体とタブの接続部位は、電池の目的に応じて適宜選択される。また、実施例で得られた電極を用いて、常法により目的とする電池を製造することができる。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施することができる。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、上述のように、従来の溶接法に代わって、非常に簡単に且つ電氣的つながりを損なうことなく、集電体とタブとが強固に接続された電池用電極が得られる。

本発明は、従来溶接では接続がほとんど不可能であった、樹脂製支持体上に導電性薄膜として形成された集電体とタブとを接続する場合に、特に有効である。このような電極では、単位重量当たりのエネルギー密度を高めることができるので、軽量かつ高放電容量の電池が得られる。

本発明の電池用電極を用いて、常法により、目的とする各種電池を製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 電極活物質層と集電体と電極タブとを含む電池用電極であって、集電体とタブとがグラファイト層を介して接続されている、電池用電極。

2. 集電体が、樹脂製フィルムまたは樹脂製シートの表面に形成された導電性薄膜からなる、請求の範囲第1項に記載の電池用電極。

3. 集電体と電極タブとを接続して、電極活物質層と集電体と電極タブとを含む電池用電極を製造するにあたり、集電体のタブと接続すべき面及び／又はタブの集電体と接続すべき面にグラファイト層を形成し、前記グラファイト層が集電体とタブの間になるようにして集電体とタブの接続すべき部分同士を重ね合わせ、この集電体とタブの重ね合わされた部分に圧力をかけて集電体とタブとを接続することを含む、電池用電極の製造方法。

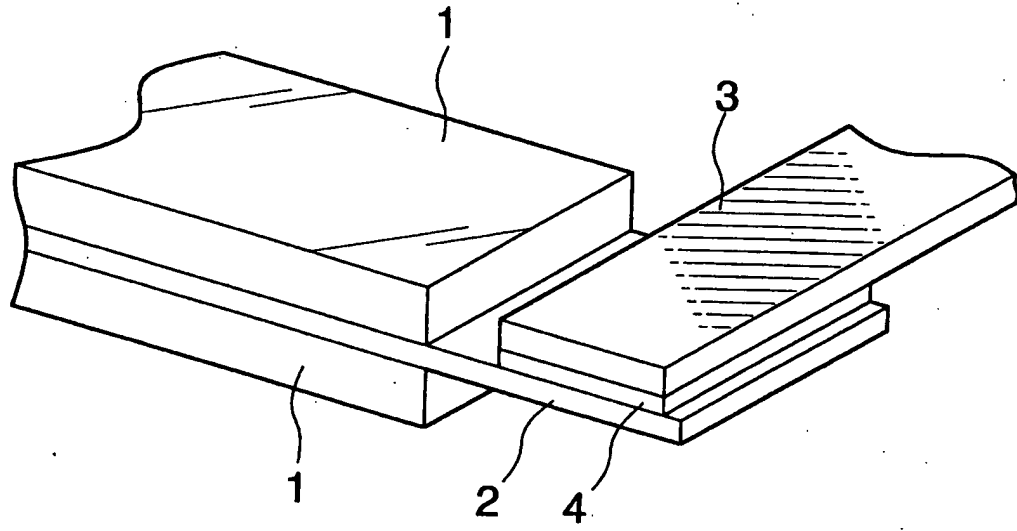
4. プレス機を用いて圧力をかけて集電体とタブとを接続する、請求の範囲第3項に記載の電池用電極の製造方法。

5. 請求の範囲第1又は2項に記載の電池用電極、又は請求の範囲第3又は4項に記載の方法により得られた電池用電極を、正極及び／又は負極として具備する電池。

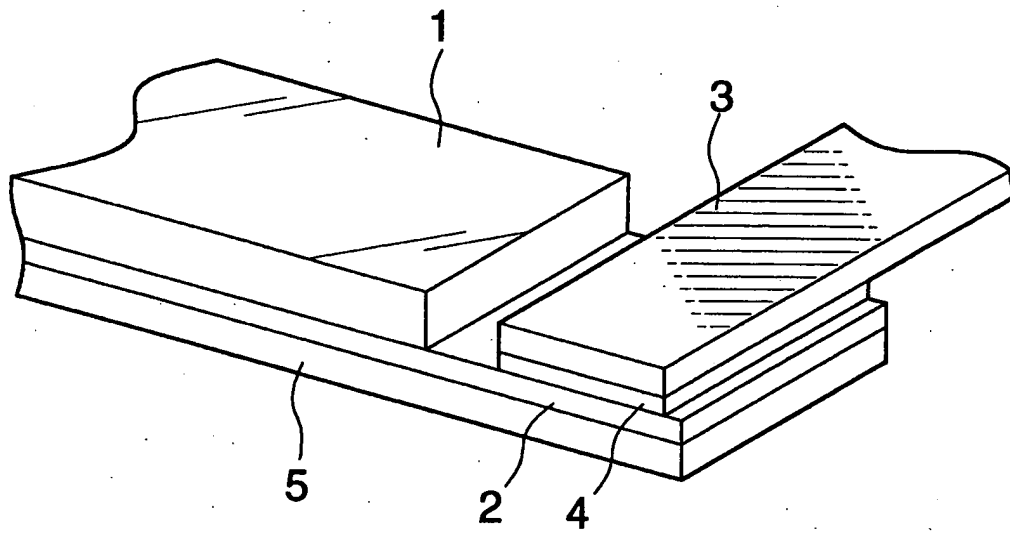
6. 請求の範囲第1又は2項に記載の電池用電極、又は請求の範囲第3又は4項に記載の方法により得られた電池用電極を、正極及び／又は負極として具備する非水電解質電池。

1/1

第1図



第2図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01514

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01M2/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01M2/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-249863, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 4 September, 1992 (04. 09. 92), Claim 1 ; effect of invention, etc. (Family: none)	1-6
A	JP, 3-272565, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 4 December, 1991 (04. 12. 91), Claims ; 1, 2 ; item on function (Family: none)	2, 5, 6
A	JP, 9-213338, A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 15 August, 1997 (15. 08. 97), Claims 1 to 6 (Family: none)	2, 5, 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
28 May, 1999 (28. 05. 99)Date of mailing of the international search report  
8 June, 1999 (08. 06. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/01514

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>8</sup> H 01 M 2/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>8</sup> H 01 M 2/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-249863, A (住友電気工業株式会社) 4.9月.1992(04.09.92) 請求項1, 発明の効果など (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 3-272565, A (三洋電機株式会社) 4.12月.1991(04.12.91) 請求項1, 2, 及び作用の項など (ファミリーなし)	2, 5, 6
A	JP, 9-213338, A (新神戸電機株式会社) 15.8月.1997(15.08.97) 請求項1-6など (ファミリーなし)	2, 5, 6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.05.99

国際調査報告の発送日

0 8.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477